universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Theorie des Bleiaccumulators

Dolezalek, Friedrich

Halle a. S., 1901

I. Chemische Theorie der Stromerzeugung

urn:nbn:at:at-ubi:2-6384

I.

Chemische Theorie der Stromerzeugung.

Den ersten Versuch einer theoretischen Deutung der stromliefernden chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator verdankt man bereits dem berühmten Erfinder desselben, Gaston Planté, welcher seine Ansichten in dem bekannten Werk: „Recherches sur l'Électricité“[1]) niedergelegt hat. Nach Plantés Meinung besteht der chemische Vorgang im Blei-Sekundärelement im wesentlichen in einer Oxydation und Reduktion der Bleiplatten. Bei der Ladung wird das Wasser durch den Strom in seine Bestandteile zerlegt. Der ausgeschiedene Sauerstoff oxydiert alsdann die positive Bleielektrode zu Bleisuperoxyd, während an der negativen Elektrode das vorhandene Bleioxyd zu Bleischwamm reduziert wird. Bei der Entladung geht das Superoxyd wieder in eine niedere Oxydationsstufe über und der Bleischwamm wird in Oxyd verwandelt.

Dieser Ansicht traten auf Grund eingehender chemischer Untersuchungen der wirksamen Substanzen im Sekundärelement die englischen Forscher J. H. Gladstone und A. Tribe entgegen. Die Resultate ihrer Arbeiten sind in einer sehr interessanten Monographie: „Die chemische Theorie der sekundären Batterien nach Planté und Faure“[2]) zusammengefasst.

Während ihrer Untersuchungen beobachteten diese Forscher, dass die Dichte der Accumulatorsäure bei der Entladung sinkt und während der Ladung wieder ansteigt, und zwar war die Quantität der verschwundenen bezw. gebildeten Säure annähernd proportional der durch das Element gegangenen Strommenge. Planté hatte die Dichteänderung der Säure ebenfalls beobachtet, jedoch nicht weiter verfolgt.

Gladstone und Tribe schlossen aus dieser Thatsache, dass die Säure sich bei der Entladung mit den Platten vereinigt haben müsse und bestätigten diese Vermutung durch Analysen, welche ergaben, dass sich während der Entladung eine der Strommenge proportionale Quantität Bleisulfat bildet. Diese Thatsache war mit den Ansichten Plantés über die Stromerzeugung nicht in Einklang zu bringen. Gladstone und

1) Deutsche Übersetzung von Prof. Wallentin. Verlag: Alfred Hölder, Wien 1886.

2) Deutsch von Dr. R. v. Reichenbach. Hartlebens Verlag, Wien 1884.

Tribe stellten daher eine neue Theorie der chemischen Prozesse im Sekundärelement auf, welche später mit dem Namen „Sulfattheorie" belegt wurde und die bis auf den heutigen Tag alle Anfechtungen siegreich bestanden hat. Nach dieser Theorie besteht der elektrolytische Prozess bei der Entladung, wie erwähnt, in der Bildung von Bleisulfat an beiden Polen und bei der Ladung in der Oxydierung bezw. Reduzierung des Sulfates zu Superoxyd bezw. Bleischwamm.

Im einzelnen kann man die Vorgänge an beiden Elektroden folgendermassen darstellen. Bei der Ladung wird die verdünnte Schwefelsäure durch den Strom zerlegt in die Radikale H_2 und SO_4; ersterer Bestandteil wird am negativen, letzterer am positiven Pol abgeschieden. Die Radikale reagieren alsdann mit dem Bleisulfat nach den Gleichungen:

$$PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4 \text{ (neg. Pol)},$$
$$PbSO_4 + SO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4 \text{ (pos. Pol)}.$$

Bei der Entladung fliesst der Strom in entgegengesetzter Richtung durch die Zelle, so dass jetzt H_2 an der Superoxydelektrode und SO_4 an der Bleischwammelektrode abgeschieden wird und die Reaktionen stattfinden:

$$Pb + SO_4 = PbSO_4 \text{ (neg. Elektrode)},$$
$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O \text{ (pos. Elektrode)},$$

so dass nach der Entladung die Oberfläche beider Platten wieder in Sulfat verwandelt ist, womit die Möglichkeit einer Stromerzeugung aufhört. Fasst man die obigen vier Gleichungen zusammen, so erhält man für den stromliefernden chemischen Prozess im Bleiaccumulator die einfache Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dieselbe stellt den Entladungsvorgang dar, wenn man sie von links nach rechts, und den Ladungsvorgang, wenn man sie von rechts nach links liest.

Aus dieser Gleichung lassen sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, alle Vorgänge im arbeitenden Accumulator bei Ladung und Entladung, physikalischer wie chemischer Natur, auf das beste erklären und grösstenteils auch quantitativ vorausberechnen. Bei den folgenden theoretischen Betrachtungen werden wir daher stets auf diese fundamentale Gleichung zurückzugreifen und sie als Ausgangspunkt für dieselben zu benutzen haben. Da jedoch bis in die neueste Zeit hinein Zweifel an der Richtigkeit derselben gehegt und neue Theorien über den Chemismus aufgestellt werden, so ist es zunächst erforderlich, an Hand der vorliegenden Untersuchungen den Beweis der Gültigkeit obiger Gleichung so exakt wie möglich zu führen und damit das Fundament, auf dem wir weiter bauen werden, sicher zu begründen. Hierzu ist es notwendig, zu erweisen, dass die in Gleichung (1) enthaltenen Stoffe thatsächlich dem Faraday'schen Gesetz entsprechend im Accumulator gebildet bezw. ver-

braucht werden; und zweitens, dass der Verbrauch bezw. die Bildung aller dieser Stoffe den ihrem Energieinhalt entsprechenden Anteil an der Stromerzeugung haben und nicht etwa teilweise das Produkt sekundärer Zersetzungen ist, wie von neueren Theorien mehrfach angenommen wurde. Im folgenden ist dieser Beweis für die einzelnen Stoffe getrennt durchgeführt.

a) Bildung und Verbrauch von Bleisuperoxyd und Blei. Die Thatsache, dass bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden Bleisuperoxyd und Bleischwamm gebildet wird, hat bereits 1850 Sinstedten erwiesen. An der Entstehung des Bleischwammes ist, da direkt sichtbar, später auch nie gezweifelt worden, an Stelle der Superoxydbildung haben jedoch verschiedene Forscher die Bildung von Bleisuperoxydhydrat (H_2PbO_3) angenommen. Da das Hydrat sehr leicht Wasser abspaltet und in Superoxyd übergeht, kann man durch eine Analyse schwer entscheiden, welcher von beiden Körpern sich auf der geladenen positiven Platte vorfindet. Eine sichere Entscheidung lässt sich nur mittels der physikalischen Eigenschaften der beiden Stoffe treffen und zwar vor allem durch ihren verschiedenen Energieinhalt, welcher sich am klarsten in den verschiedenen elektromotorischen Verhalten zu erkennen giebt. Streintz[1]) bestimmte zu diesem Zwecke die elektromotorische Kraft der verschiedenen Bleioxyde gegen eine Zinkelektrode und erhielt dabei folgende Werte:

Pb/Pb_2O	$-Zn = 0{,}42$	Volt,
Pb/PbO	$-Zn = 0{,}46$	„
Pb/Pb_3O_4	$-Zn = 0{,}75$	„
Pb/H_2PbO_3	$-Zn = 0{,}96$	„
Pb/PbO_2	$-Zn = 2{,}41$	„

Eine geladene positive Accumulatorplatte besitzt gegen Zink eine Potentialdifferenz von 2,4 Volt, es ist demnach kein Zweifel, dass sich auf der positiven Elektrode bei der Ladung Bleisuperoxyd und nicht dessen Hydrat bildet. Später hat Strecker[2]) dieselbe Frage behandelt und gezeigt, dass eine mit reinem, chemisch dargestelltem Superoxyd überzogene Bleiplatte in verdünnter Schwefelsäure dieselbe Potentialdifferenz aufweist, wie eine positive Accumulatorelektrode, auch liess sich dieselbe gerade so gut entladen, als wenn das Superoxyd elektrolytisch erzeugt wäre.

Ausserdem zeigte Strecker, dass die elektromotorische Kraft einer positiven Elektrode nach Erwärmen auf 170° C., bei welcher Temperatur das Hydrat vollständig zerlegt wird, durchaus nicht verändert ist. Allerdings will Streintz[3]) an einigen Planté-Zellen die Bildung von schwarzem

1) Wied. Ann. 38, p. 344. 1889.
2) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 435, 513, 524.
3) Wied. Ann. 46, p. 449. 1892.

Superoxydhydrat beobachtet haben, jedoch nur in ganz geringer Menge als Nebenprodukt. Eingehende analytische Untersuchungen der aktiven Masse sind auch von Ayrton, Lamb und Smith[1]) ausgeführt worden.

Einer positiven Accumulatorelektrode wurden während Ladung und Entladung mehrere Proben aktiver Masse entnommen und diese auf ihren PbO_2-Gehalt analysiert. Es ergab sich so der in Fig. 1 wiedergegebene Prozentgehalt an PbO_2. Die in der aktiven Masse enthaltenen Superoxydmengen steigen, bezw. fallen, ziemlich genau proportional der durch die Zelle gegangenen Strommenge.

b) Bildung und Verbrauch von Bleisulfat und Schwefelsäure. Der quantitative Nachweis der Bleisulfatbildung ist bereits von Gladstone und Tribe durch Analysen der aktiven Masse erbracht, zugleich ergab sich die Thatsache, welche später häufig angezweifelt wurde, dass das Sulfat sich proportional der entnommenen Elektricitätsmenge bildet und zwar an beiden Elektroden. Zu dem gleichen Resultat gelangten auch Ayrton, Lamb und Smith bei ihren oben erwähnten analytischen Untersuchungen. Gegen die Bildung von $PbSO_4$ sprach sich Frankland aus und vermutete das Vorhandensein von anderen Schwefelsäureverbindungen, z. B. von der Zusammensetzung $Pb_5S_3O_{14}$ u. dgl. Durch eingehende Untersuchungen von Gladstone und Hibbert[2]) wurde jedoch bald darauf erwiesen, dass die Frankland'schen Sulfate gar keine einheitlichen Körper, sondern Gemische von Bleisulfat und Bleisuperoxyd sind. Zu dem gleichen Resultate gelangte auch Ayrton, welcher durch Robertson[3]) die aktive Masse nach einer bis 1,6 Volt geführten Entladung untersuchen liess. Diese Analyse ergab 47,3 Proz. PbO_2 und 50,74 Proz. $PbSO_4$.

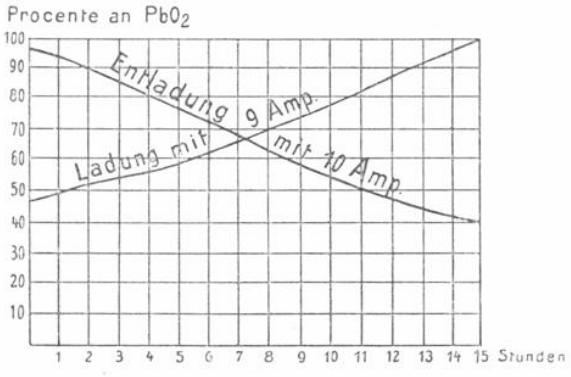

Fig. 1.

In einfacherer und genauerer Weise, als durch analytische Untersuchung der Elektrodensubstanz möglich ist, lässt sich die Menge des bei der Entladung gebildeten Sulfates aus dem Verbrauch der die Elektroden umgebenden Schwefelsäure ermitteln. Wie erwähnt fanden bereits Gladstone und Tribe, dass der Schwefelsäureverbrauch pro-

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 66.
2) Chem. News 65. 1892.
3) Proc. Roy. Soc. 50, p. 105. 1891.

portional der entnommenen Strommenge erfolgt. Ein Versuch einer quantitativen Messung dieses Schwefelsäureverbrauches ist zuerst von Aron[1]) gemacht, die genaueste Bestimmung verdankt man jedoch W. Kohlrausch und C. Heim.[2]) Da diese Messung für die Theorie des Accumulators von grosser Bedeutung ist, sei dieselbe hier ausführlich wiedergegeben, zumal an der quantitativen Sulfatbildung an beiden Elektroden selbst heute noch (wenn auch unbegreiflicherweise) Zweifel erhoben werden.

Ein Accumulator der Firma Büsche & Müller in Hagen i. W.[3]) wurde mit 5 Amp. geladen und mit 6,5 Amp. entladen und zugleich die Dichte der Säure durch ein Aräometer gemessen. Die Säuredichte fiel bezw. stieg fast genau proportional der durch die Zelle geflossenen Elektricitätsmenge, wie Fig. 2 zeigt.

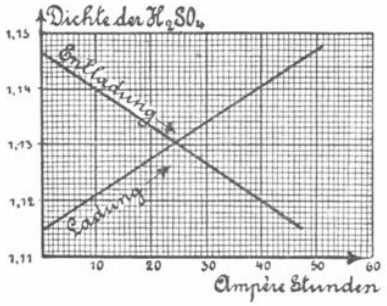

Fig. 2.

Nimmt man an, dass der chemische Prozess im Accumulator unserer Fundamentalgleichung (1) entsprechend verläuft, so verschwinden bei der Ladung 2 Moleküle Wasser und 2 Moleküle Schwefelsäure werden gebildet; umgekehrt bei der Entladung. Die Dichteänderung in dem Accumulator berechnet sich daher folgendermassen:

Der ungeladene Sammler enthält 3350 ccm Säure von der Dichte 1,115, d. h. von 16,32 Proz. Schwefelsäure.

Die Füllung wiegt also:

$$3350 \times 1{,}115 = 3735 \text{ g}$$

und enthält:

$$0{,}1632 \times 3735 = \underline{610 \text{ g } H_2SO_4},$$
$$\text{daher } \ldots \underline{3125 \text{ g Wasser}}.$$

Infolge eines Ladungsstromes von 50 Ampèrestunden verschwinden nach obiger Vorstellung:

$$50 \times 2 \times 0{,}336 = 33{,}6 \text{ g Wasser}$$

und entstehen:

$$33{,}6 \times \frac{98}{18} = 183 \text{ g } H_2SO_4.$$

Die Füllung enthält nach 50 Ampèrestunden Ladung daher:

$$3125 - 33{,}6 = 3091{,}4 \text{ g Wasser}$$

und

$$610 + 183 = \underline{793 \text{ g } H_2SO_4},$$

die Füllung wiegt demnach . . . . . 3884,4 g.

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1883, p. 58 u. 100.

2) Elektrotechn. Zeitschr. 1889, p. 327.

3) Jetzt Accumulatoren-Fabrik-Aktiengesellschaft, Hagen i. W.

Der Prozentgehalt beträgt also:

$$\frac{793}{3884{,}4} = 20{,}42 \text{ Prozent}$$

und die zugehörige Dichte ist 1,146. Daraus berechnet sich das Volumen der Flüssigkeit nach der Ladung zu:

$$\frac{3884}{1{,}146} = 3389 \text{ ccm.}$$

Die Beobachtung an den Sammlern hat die Dichte 1,147 nach 50 Ampèrestunden Ladung wirklich ergeben.

Es ist also bei dem vorliegenden Accumulator für 1 Ampèrestunde Ladung so gut wie genau 3,66 g Schwefelsäure — entsprechend der theoretischen Forderung — gebildet worden.

Neuerdings hat Mugdan[1]) in einer sehr interessanten Untersuchung über den Bleiaccumulator auch einige Versuche über die Sulfatbildung beschrieben. Kleine gut formierte und geladene Pollak-Platten wurden in verschieden konzentrierten Säuren mit einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm entladen und sodann die gebildete Sulfatmenge bestimmt. Es ergaben sich hierbei die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte:

Tabelle I.

	Sulfatbildung in Proz. der theoret. Menge:	
	Pos. Platte	Neg. Platte
1. Pollak-Platte entladen in Säure von 26 Proz. . . .	94,0	100,0
2. Pollak-Platte entladen in Säure von 10 Proz. . . .	90,1	98,7
3. Pollak-Platte nicht entladen in Säure von 26 Proz.	—	—
4. Perforierte Gitterplatte nicht entladen in Säure von 26 Proz.	—	—
5. Perforierte Gitterplatte entladen in Säure von 10 Proz.	(80,3)	(21,7)
6. Perforierte Gitterplatte entladen in 14 prozentiger Na_2SO_4-Lösung	—	(70,4)

Die Spannung der Platten 5 und 6 war infolge geringerer Kapacität bereits lange vor Schluss der Entladung abgefallen; für Beurteilung der quantitativen Seite der Messungen kommen daher nur die Platten Nr. 1 und 2 in Betracht. Die für diese Platten erhaltenen Werte beweisen, dass auch in 10 prozentiger Säure bei der hohen Stromdichte von 0,02 Amp./qcm und nur 20 Minuten dauernder völliger (im technischen Sinne) Entladung auf der negativen und positiven Platte sich, der Theorie entsprechend, wesentlich Bleisulfat bildet.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, H. 23.

Die Entladung in Natriumsulfatlösung führt bei der positiven Platte, wie ersichtlich, nur zu Oxyd. Bei der negativen ist dagegen Sulfatbildung erkennbar.

Nach den erwähnten Messungen von W. Kohlrausch, Heim und Mugdan kann an der Thatsache einer an beiden Elektroden stattfindenden Sulfatbildung nicht gezweifelt werden, es bleibt jedoch noch zu erweisen, dass diese Sulfatbildung (und zwar an beiden Elektroden) auch den ihrer Bildungsenergie entsprechenden Beitrag zur Stromerzeugung liefert und nicht etwa teilweise oder ganz erst durch sekundäre, nicht stromliefernde Umsetzungen erfolgt. Dieser Beweis ist ebenfalls mehrfach und sehr exakt geführt worden. Zunächst ist zu erwähnen, dass die thermochemischen Untersuchungen von Tscheltzow und Streintz, welche im folgenden Kapitel eingehend erörtert werden, das Resultat ergeben haben, dass die aus der Reaktionswärme berechnete elektromotorische Kraft nur dann mit der wirklichen übereinstimmt, wenn man eine Sulfatbildung an beiden Elektroden annimmt. Kürzlich habe ich weiter gezeigt, dass die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Säurekonzentration genau zusammenfällt mit der Änderung an freier Energie, welche 2 Moleküle Schwefelsäure erleiden, wenn man sie von einer Konzentration auf eine andere bringt.[1]) Die Grösse der Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Säuredichte ist also ebenfalls ein sehr exakter Beweis dafür, dass die Sulfatbildung an beiden Elektroden stromliefernd, d. h. primär und nicht sekundär erfolgt.

c) Wasserbildung. Es bleibt noch zu untersuchen, ob auch die Wasserbildung unserer Reaktionsgleichung entsprechend erfolgt und elektromotorisch wirksam ist. Die Thatsache der Wasserbildung geht unmittelbar aus obigen Messungen und Rechnungen von Kohlrausch und Heim hervor. Ausserdem kann man dieselbe und zugleich auch ihre Anteilnahme an der Stromlieferung erweisen durch Messungen der elektromotorischen Kraft der einzelnen Accumulatorelektroden gegen eine Wasserstoffelektrode bei verschiedenen Säuredichten, welche ich kürzlich[2]) ausgeführt habe. Man erhält nämlich so die zwei galvanischen Kombinationen $PbO_2 — H_2$ und $Pb — H_2$, in denen sich bei Stromentnahme folgende chemische Reaktionen abspielen:

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O,$$
$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2.$$

Es wird also in beiden Elementen bei Stromlieferung $1\,H_2SO_4$ verbraucht, in dem $PbO_2 — H_2$-Element aber ausserdem noch 2 Moleküle Wasser gebildet. Daher müssen sich, wie eine einfache energetische Überlegung zeigt, die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Kom-

1) Vergl. Kapitel IV.
2) Vergl. Kapitel V.

binationen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Säurekonzentration nur durch die Änderung unterscheiden, welche die Bildungsenergie des Wassers in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration erfährt. Da nun die mittels dieses Satzes berechneten elektromotorischen Kräfte mit den gemessenen vorzüglich übereinstimmen, unterliegt es keinem Zweifel, dass auch die Wasserbildung aus dem Superoxyd den ihr zukommenden Anteil an der Stromerzeugung im Bleiaccumulator hat.

Durch die in obigen Zeilen enthaltenen Forschungsresultate ist also der vollgültige Beweis erbracht, dass der im Bleiaccumulator sich abspielende chemische Vorgang nur der durch die Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

dargestellte und kein anderer sein kann und dass der Verbrauch bezw. die Bildung dieser Stoffe primär (stromliefernd) erfolgt. Wird der Accumulator mit sehr hohen Stromdichten beansprucht, so können allerdings andere Nebenreaktionen auftreten, welche unter normalen Verhältnissen nicht möglich sind. So wird z. B. bei sehr schneller Entladung die Säure in der aktiven Masse so stark erschöpft, dass eine Bildung von Sulfat nicht mehr stattfinden kann. Die aktive Masse wird in diesem Fall nur zu Bleihydroxyd oxydiert bezw. reduziert, nach der Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2O = 2Pb(OH)_2.$$

Selbstverständlich arbeitet der Accumulator dann irreversibel mit einem sehr schlechten Nutzeffekt, auch beträgt die elektromotorische Kraft nur ca. 1 Volt. Bei Ladung mit hoher Stromdichte kann im Gegenteil die Säure, wie wir unten sehen werden, an den Elektroden, namentlich an der positiven, stark konzentriert werden, so dass eine Bildung von Überschwefelsäure und an der negativen Elektrode eine Reduktion von Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, ja sogar bis zu Schwefel möglich wird. Man kann die Bildung dieser Zersetzungsprodukte der Schwefelsäure leicht nachweisen, wenn man einen Accumulator mit sehr konzentrierter Säure (70 Proz. H_2SO_4) füllt und dann mit hohen Stromdichten auflädt. Die Säure in der Nähe der positiven Elektrode bläut dann Jodkalium-Stärke, während sich an der negativen Elektrode reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt und weisser Schwefel abscheidet. Die Bildung dieser Stoffe findet jedoch nur unter solch abnormen Verhältnissen statt, unter normalen Bedingungen ist dieselbe nicht nachweisbar.

Es bleibt jetzt noch eine Frage zu erörtern, welche sozusagen die Lebensfrage des Bleiaccumulators bildet und welche kürzlich von Nernst[1]) eingehend erörtert ist. Die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelektroden liefert bei einer Spannung von 1,7 Volt eine schwache und bei 1,9 Volt bereits an beiden Polen eine kräftige Gasentwicklung. Man sollte

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1900.

daher vermuten, dass es ausgeschlossen sei, mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt einen Accumulator zu konstruieren, dessen elektromotorische Kraft über 1,7 Volt liegt, da bei dieser Spannung der Elektrolyt in seine Bestandteile zerfällt. Ersetzt man jedoch die Platinelektroden durch solche aus Blei, so erhält man einen dauernden Strom erst bei einer Spannung von etwa 2 Volt und die Produkte der Elektrolyse sind nicht Wasserstoff und Sauerstoff, sondern Blei und Bleisuperoxyd. Erst wenn die Spuren vorhandenen Bleisulfates verbraucht sind, tritt bei einer Spannung von etwa 2,3 Volt die Gasentwicklung ein. Die Bildung von Blei und Bleisuperoxyd aus Bleisulfat erfolgt in diesem Fall bei einer bedeutend kleineren Spannung als die Zersetzung des Wassers. Die Elektrolyse liefert also von den möglichen Produkten nicht die mit dem geringsten Arbeitsaufwand zu gewinnenden, sondern solche mit einem erheblich grösseren Energieinhalt, nämlich $Pb + PbO_2$ anstatt Knallgas. Die Erklärung für dieses abnorme Verhalten des Bleies, durch welches offenbar erst die Möglichkeit gegeben ist, einen Accumulator von 2 Volt herzustellen, lässt sich leicht herleiten aus der kürzlich von Nernst gegebenen Theorie über die Wasserstoffentwicklung an Metallen, welche durch Versuche von Caspari[1]) geprüft wurde.

Hiernach ist zu der zur Zersetzung eines Elektrolyts mindestens aufzuwendenden Spannung (freien Bildungsenergie) noch ein additives Glied hinzuzufügen, welches einer spezifischen Eigenschaft des Elektrodenmaterials Rechnung trägt und welches, wie die Versuche zeigten, um so grösser ist, je geringere Mengen von Wasserstoff das Elektrodenmetall zu absorbieren vermag. Es scheint also, dass die Arbeit, welche zur Bildung von Wasserstoffblasen an einer Metallfläche erforderlich ist, mit der Occlusionsfähigkeit ausserordentlich stark abnimmt.

Über die Occlusion von Wasserstoff durch Blei liegt nun eine grosse Zahl von Untersuchungen[2]) vor, welche sämtlich das Resultat ergeben haben, dass Blei im Vergleich zu anderen Metallen nur sehr wenig oder gar keinen Wasserstoff zu occludieren vermag. Die Arbeit, welche zur Bildung von Wasserstoffblasen erforderlich ist, wird daher an einer Bleifläche ganz erheblich grösser sein als an einer Platinfläche, und so kommt es, dass bei der Elektrolyse verdünnter bleisulfathaltiger Schwefelsäure nicht Wasserstoff, sondern Blei gebildet wird.

Dass in der That die Verhältnisse hier so liegen, beweist folgender einfacher Versuch. Eine Platinschale und eine gleich grosse

1) Zeitschr. physikal. Chem. XXX, H. 1, p. 89. 1899.

2) G. Meyer, Wied. Ann. 33, p. 278. 1888. — Frankland, Proc. Roy. Soc. XXXV, p. 67. — Gladstone u. Tribe, On the Chemistry of Secondary Batteries, p. 48. — Streintz, Wied. Ann. 38, p. 355. — Cantor, Monatshefte für Chemie 11, p. 444. — Shields, Chem. News 65, p. 193. 1892. — Scott, Wied. Ann. 67, p. 388. 1899.

Bleischale wurden als Kathoden in einen Stromkreis hintereinander geschaltet. In beiden Schalen befand sich festes Bleisulfat, welches mit verdünnter Schwefelsäure übergossen war; als Anoden dienten in beiden Fällen Platindrahtspiralen. Durch die Schalen wurde hierauf ein Strom von 0,02 Amp. gesandt (Stromdichte ca. 0,0004 Amp./qcm).

Bei dieser Stromdichte besass die Bleischale gegen eine eingetauchte Bleisuperoxydelektrode eine Potentialdifferenz von 1,92 Volt, die Platinschale dagegen nur 1,60 Volt. Diese Spannungsmessungen zeigten also bereits an, dass in der Platinschale eine Reduktion von Bleisulfat ausgeschlossen war. Dieses Resultat bestätigte sich auch, indem nach dreiwöchentlichem Stromschluss das Bleisulfat in der Platinschale gänzlich unverändert, das Sulfat in der Bleischale jedoch fast völlig zu Bleischwamm reduziert war. Erhöht man in obigem Versuch die Stromdichte auf etwa 0,001 Amp./qcm, so wird auch an der Platinfläche der Wasserstoff unter so hohem Druck gebildet, dass eine Reduktion von Bleisulfat stattfindet. Für die Abscheidung des Sauerstoffes dürften die gleichen Gesichtspunkte zutreffen; jedenfalls ist auch hier eine starke Verzögerung ausser Zweifel.

Theorie der Stromerzeugung von Darrieus.

Gegen die im vorigen Abschnitt entwickelte Sulfattheorie hat sich 1892 in mehreren Abhandlungen Darrieus [1]) ausgesprochen und eine neue Theorie der chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator entwickelt. Von der von Berthelot gefundenen Thatsache ausgehend, dass sich bei der Elektrolyse konzentrierter Schwefelsäure unter Anwendung hoher Stromdichten Überschwefelsäure bildet, nimmt Darrieus an, dass auch bei der Ladung des Accumulators in verdünnter Säure primär Überschwefelsäure entsteht, welche sich dann sekundär mit Bleisulfat zu Superoxyd und Schwefelsäure umsetzt, entsprechend der Gleichung:

$$H_2S_2O_8 + PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 3H_2SO_4.$$

Den Vorgang an der negativen Elektrode fasst Darrieus ebenso wie Gladstone und Tribe als Reduktion des Bleisulfates zu metallischem Blei auf. Bezüglich des Entladungsvorganges ist jedoch Darrieus ebenfalls anderer Meinung. An der Bleischwammelektrode soll sich primär Bleisuboxyd, an der Superoxydelektrode primär Bleioxyd bilden, welche Stoffe sich sekundär mit der Schwefelsäure zu Sulfat vereinigen, gemäss den Gleichungen:

$$Pb_2O + H_2SO_4 = Pb + PbSO_4 + H_2O$$
$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

Darrieus hat es auch unternommen, diese Hypothesen durch Versuche zu bestätigen. Da sich dieselben jedoch grösstenteils selbst wider-

1) Lum. électr. 44, p. 513. 1892. — Vergl. auch: Schoop, Zeitschr. f. Elektrochem. 1894, p. 293. — Schoop, Handbuch der Accumulatoren 1898, p. 487.

sprechen und später von hervorragenden Forschern direkt widerlegt sind, so können wir von einer Wiedergabe derselben hier Abstand nehmen. Gegen die Darrieus'sche Theorie haben sich zuerst Gladstone und Hibbert [1]) gewandt, indem sie zeigten, dass ein Zusatz von Überschwefelsäure zur Anodensäure keine Erhöhung der elektromotorischen Kraft herbeiführt, wie Darrieus behauptet hatte und auch unmittelbar aus seiner Theorie folgt, sondern eher eine Verminderung. Eingehende, sehr interessante Untersuchungen über die Bildung der Überschwefelsäure verdankt man Elbs und Schönherr.[2]) Sie zeigten, dass die Bildung der Überschwefelsäure nur in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure (Dichte 1,3 bis 1,5) in grösseren Mengen erfolgt, in verdünnteren Säuren, wie sie im Accumulator zur Verwendung kommen, jedoch nur in ganz geringen Mengen möglich ist. Ausserdem ergab sich ein starker Einfluss der Stromdichte. Bei Verwendung von Säure solcher Konzentration, wie sie im Accumulator benutzt wird (Dichte 1,15), erhielten Elbs und Schönherr bei einer Stromdichte von 1 Amp. pro qcm nur etwa 7 Proz. der theoretischen Menge an Überschwefelsäure, bei einer Stromdichte von 0,5 Amp. war die Überschwefelsäure bereits unbestimmbar. Da man nun den Accumulator mit beliebig kleiner Stromdichte laden kann, ist eine Bildung von Überschwefelsäure im Accumulator unter normalen Bedingungen ausgeschlossen.

Kürzlich sind von Mugdan[3]) die Versuche von Darrieus experimentell widerlegt worden. Ebenso wie Gladstone und Hibbert fand auch Mugdan, dass ein Zusatz von Überschwefelsäure die elektromotorische Kraft des Accumulators nicht vermehrt, sondern vermindert. Die Überschwefelsäure vermag nicht Bleisulfat zu Superoxyd zu oxydieren, sondern desoxydiert im Gegenteil Superoxyd zu Sulfat unter Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff. Weiter hat Mugdan durch direkte Versuche erwiesen, dass selbst bei Säure von nur 4,9 Proz. und den abnorm hohen Entladestromdichten von 0,018 bis 0,025 Amp. pro qcm sich keine nachweisbare Menge von Oxyd oder Suboxyd, wie Darrieus annimmt, sondern nur Sulfat bildet.

Obgleich die Darrieus'sche Theorie durch die erwähnten Untersuchungen als widerlegt zu betrachten ist, sei doch noch bemerkt, dass auch eine rein energetische Überlegung die Unhaltbarkeit der Darrieus'schen Hypothesen direkt ergiebt. Die freiwillige Bildung des Superoxydes aus Überschwefelsäure und Bleisulfat, sowie die Entstehung von $PbSO_4$ aus Pb_2O, bezw. PbO und H_2SO_4 ist notwendig mit grossem Energieverlust verbunden; dieser steht aber in direktem Widerspruch mit der Thatsache, dass der Accumulator bei geringen

1) Chem. News 65, p. 309. 1892.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, p. 417, 473 und 1896, p. 245, 471.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, p. 309.

Stromdichten absolut reversibel (ohne Energieverlust) arbeitet (siehe Kapitel IX). Ausserdem wird im Sinne der Darrieus'schen Theorie bei dem Ladungsprozess Schwefelsäure (primär) nicht in Freiheit gesetzt, sondern im Gegenteil zur Überschwefelsäurebildung verbraucht. Die Ladespannung müsste daher mit zunehmender Säurekonzentration sinken, was ebenfalls mit den Thatsachen in direktem Widerspruch steht.

Theorie der Stromerzeugung nach Elbs.

Eine bezüglich des Vorganges an der Anode von der reinen Sulfattheorie abweichende Vorstellung der chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator hat in höchst sinnreicher Weise Elbs[1]) entwickelt. Die Möglichkeit der elektrolytischen Darstellung von Bleitetracetat ($Pb(CH_3COO)_4$) aus Bleidiacetat ($Pb(CH_3COO)_2$) führte Elbs zu der Annahme, dass sich auch im Bleiaccumulator primär das Sulfat des vierwertigen Bleies, Bleidisulfat $Pb(SO_4)_2$ bildet, welches sich dann mit Wasser erst sekundär zu Superoxyd und Schwefelsäure umsetzt. Bei der Ladung findet also an der Anode zunächst die Reaktion statt:

$$PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2$$

und hierauf

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Für die Entladung nimmt Elbs ebenfalls die Bildung von Bleisulfat aus Superoxyd und Blei an.

Der obige freiwillige Zerfall des Bleidisulfates ist jedoch, wie Nernst[2]) hervorgehoben hat, ein irreversibeler Vorgang, welcher nur unter einem nicht unbedeutenden Verlust an freier Energie von selbst verlaufen kann. Die Elbs'sche Theorie stellt den Accumulator also ebenfalls als ein irreversibeles Element dar und ist daher gleichfalls unhaltbar, wie sich unten eingehend zeigen wird. Auch die Thatsache, dass die Ladespannung des Accumulators mit der Säurekonzentration stark ansteigt, steht im Widerspruch mit der Theorie von Elbs.

Im Sinne dieser Theorie lässt sich der Ladevorgang, an beiden Elektroden zugleich betrachtet, durch die einfache Gleichung darstellen:

$$2PbSO_4 = Pb(SO_4)_2 + Pb.$$

Dieser Gleichung entsprechend wird in Summa bei der Ladung Schwefelsäure aus dem Elektrolyten weder aufgenommen noch an diesen abgegeben. Da nun $PbSO_4$ in fester Form zugegen ist und daher die freie Energie des gelösten Sulfates konstant (gleich derjenigen des festen Salzes) ist, so müsste die Affinität obiger Reaktion und daher auch die Ladespannung unabhängig von der Säurekonzentration sein, was, wie erwähnt, nicht der Fall ist.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, p. 70. 1896.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, p. 78.

Neuerdings ist in dem Laboratorium von Prof. Elbs das Bleidisulfat und ein Doppelsalz desselben dargestellt worden. Das Salz zersetzt sich auch, ebenso wie das isomere Bleipersulfat, beim Übergiessen mit Wasser momentan in Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, wie Elbs auf der VI. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft vorgeführt hat. Die Darstellung des Bleidisulfates[1]) ist jedoch nicht unter Bedingungen erfolgt, wie sie im Accumulator vorhanden sind, so dass diese hochinteressanten chemischen Untersuchungen, wie Nernst[2]) hervorgehoben hat, einen Schluss auf die Vorgänge im Bleiaccumulator nicht zulassen.

Der Energieverlust, welcher mit dem Zerfall des Bleidisulfates verbunden ist, liesse sich leicht durch Messung der Wärmemenge bestimmen, welche beim Übergiessen von 1 g-Mol. Bleidisulfat mit Accumulatorsäure frei wird. Da der Temperaturkoeffizient des Accumulators sehr klein ist, würde diese einfache calorimetrische Messung den Energieverlust in Volt auszudrücken erlauben, welcher im Accumulator auftreten müsste, wenn sich der chemische Prozess in der angegebenen Weise abspielen würde. Eine derartige Messung wird sehr wahrscheinlich mehrere Hundertstel oder gar Zehntel Volt ergeben, was aus der Schnelligkeit, mit welcher die Zersetzung vor sich geht, zu schliessen ist. Ein derartiger Energieverlust ist aber mit der absoluten Reversibilität des Accumulators bei schwachen Stromdichten unvereinbar.

II.

Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung.

Wie wir im vorigen Kapitel sahen, wird in einem Accumulator die elektrische Energie nicht als solche selbst aufgespeichert, sondern in Form von potentieller chemischer Energie, welche bei Stromabgabe erst wieder in elektrische Energie umgesetzt werden muss. Wir haben uns daher zunächst mit den Gesetzen zu beschäftigen, welche die Umwandlung chemischer Energie in elektrische und umgekehrt bestimmen. Die gesamte Energieänderung, welche einen chemischen Prozess begleitet, ist bekanntlich durch die Reaktionswärme gegeben. Lassen wir die Reaktion anstatt im Calorimeter in einem galvanischen Element (und ein solches ist der geladene Accumulator) sich abspielen, so erhalten wir eine gewisse Menge elektrischer Energie, welche wir quantitativ in Arbeit umsetzen können, die uns also sogenannte „freie

1) Leider fehlen zur Zeit noch genauere Angaben.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. VI, p. 46. 1899.